

载钛(IV)锌(II)纳米羟基磷灰石的制备及抗菌性能研究

赵彩霞, 张伟德

(华南理工大学 化学与化工学院应用化学系, 广州 510640)

摘要: 以硝酸钙、硫酸钛、磷酸和氨水等为原料, 通过共沉淀水热合成和离子交换法, 制备了钛(IV)与锌离子共掺杂的羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)白色纳米粒子(TiZnHAp). 采用XRD、TEM、EDS、UV-Vis和ESR测试对样品的结构、形貌、组成、吸光性能以及催化氧化活性进行了表征. 针对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行了抗菌实验测试, 研究材料在黑暗和室内弱紫外光下的抗菌活性. 结果表明, 钛(IV)的掺杂没有明显改变HAp晶粒的形态和尺寸, 而钛(IV)的掺杂能够提高HAp的吸光性能和紫外光催化氧化能力. 相对于ZnHAp和TiHAp颗粒, 在室内弱紫外光下钛(IV)的光催化分解细菌与锌离子抗菌协同作用使TiZnHAp具有优良的抗菌效果. 同时, 离子溶出测试实验结果表明, TiZnHAp具有长效抗菌性.

关键词: 载钛锌纳米羟基磷灰石; 弱紫外光; 抗菌; 协同作用

中图分类号: TQ455

文献标识码: A

Preparation and Antibacterial Properties of Titanium (IV) and Zinc (II) Co-doped Nanohydroxyapatite

ZHAO Cai-Xia, ZHANG Wei-De

(Department of Applied Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) nanoparticles co-doped by Ti (IV) and Zn^{2+} (TiZnHAp) were prepared by co-precipitation and ion-exchange method. The structure, morphology, composition, photo absorption property and catalytic activity of the samples were characterized using XRD, TEM, EDS, UV-Vis and ESR. *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were selected as testing bacterias to evaluate the bactericidal activity of the samples in darkness and under weak UV light irradiation. The results indicate that the morphology and size of the HAp crystal do not change significantly with the doping of titanium (IV). Doping with titanium (IV) can improve the photo absorption property and the UV catalytic activity. Compared with ZnHAp and TiHAp, TiZnHAp has very high bactericidal activity under weak UV light irradiation which can be attributed to the synergistic effect of the Ti(IV) photocatalytic decomposition activity and the Zn^{2+} antibacterial activity in TiZnHAp. Ions releasing test indicates that TiZnHAp maintains long-lasting antibacterial effect.

Key words: nanohydroxyapatite; weak UV light; antibacterial; synergistic effect

羟基磷灰石型抗菌剂主要是以 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子为抗菌活性因子, 以羟基磷灰石为载体而制成的抗菌剂^[1]. Feng等^[2]采用离子交换法制备了载银羟基磷灰石; Kim等^[3]采用共沉淀法分别制备了载银、铜和锌羟基磷灰石. 银离子有良好的抗菌能力, 但化学性质活泼, 易变色并降低抗菌性,

因而在白色和浅色等制品中无法使用; 铜离子具有较强的抗菌活性, 然而形成的载铜抗菌剂呈现蓝色, 也不易于在浅色制品中使用, 其应用受到一定的限制; 锌离子无色, 而且价格低廉, 具有较高的化学稳定性和环境安全性, 但其缺点是抗菌效果较差^[4]. 各种抗菌剂都有自己的优缺点, 没有任何一种单独的

抗菌剂能够具备全部优点,完全适应各种应用场合.目前,复合使用多种抗菌元素或抗菌剂,充分利用各种抗菌剂的长处,满足各种使用场合的要求成为抗菌材料行业发展的重要方向之一. Hu 等^[5]通过共沉淀法和离子交换法将 Ti(IV) 和抗菌活性离子(Ag^+ 、 Cu^{2+})负载于羟基磷灰石晶体中. 研究表明,在黑暗和弱紫外光照下,载钛银羟基磷灰石和载钛铜羟基磷灰石均有高效杀菌作用. Lü 等^[6]制备了载银羟基磷灰石/二氧化钛抗菌材料,综合载银羟基磷灰石和二氧化钛的优点,将两者有机地结合起来.

为获得高效持久的抗菌剂,同时解决实际应用中抗菌剂填料带来的颜色问题,本研究以纳米羟基磷灰石作为抗菌剂载体,协同钛(IV)的光催化分解细菌的能力与锌离子的抗菌效用,采用共沉淀水热合成法和离子交换法制备钛锌共掺杂羟基磷灰石(TiZnHAp)复合型抗菌剂,并重点研究粉体材料的抗菌性能.

1 实验部分

1.1 钛(IV)与锌离子共掺杂 HAp 的制备(TiZnHAp)

依据 Wakamura 等^[7]的研究报道,在钛(IV)掺杂羟基磷灰石的实验中,当钛(IV)摩尔比 X_{Ti} 为 0.1 左右时,所制备晶粒结晶度良好;而当 $X_{\text{Ti}} > 0.5$ 时,晶粒结晶度降低,晶型不完整. 为使材料具有较高的催化抗菌活性以及较好的结晶结构,本研究选择 $X_{\text{Ti}} = \text{Ti}/(\text{Ca} + \text{Ti})$ 为 0.2 的配比制备载钛锌羟基磷灰石.

将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶解在 1L 不含 CO_2 的蒸馏水中,其中 $X_{\text{Ti}} = \text{Ti}/(\text{Ca} + \text{Ti})$ 值为 0 和 0.2,溶液中 Ca 和 Ti 的总量为 0.1mol,之后向溶液中加入 0.060mol 的 H_3PO_4 ,再滴加 25% NH_4OH 溶液调节 pH 值到 10. 将所得悬浮液置于高压反应釜中,使其在 130℃ 下水热 12h. 过滤得到的沉淀物,用 5L 去离子水洗涤,最后将沉淀物于 70℃ 下干燥后研磨,从而制得 HAp 和 TiHAp 粉末. 分别将 0.5gHAp 和 TiHAp 粉末浸泡于 90mL 0.01mol/L 的硝酸锌水溶液中,搅拌成浆料,超声波作用 30min,浸泡 24h,其间搅拌数次. 用去离子水洗涤沉淀至 $\text{pH} \approx 7$, 70℃ 烘干,研磨,得到 ZnHAp 和 TiZnHAp 抗菌粉体.

1.2 纳米粒子的表征

用 Philips 自动 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$)测试 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 粒子的晶体结构. 用日本 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 样品的晶体尺寸和形貌. 用 X 射线能谱仪(EDS)测试 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 表面锌和钛的含量. 用电子自旋共振(ESR)观测 TiZnHAp

产生羟基自由基的能力,并把 5gTiZnHAp 置于 100mL 去离子水中浸泡一定时间,过滤,用原子吸收光谱法(AAS)测试滤液中锌和钛的含量.

1.3 纳米抗菌材料的抗菌实验

采用革兰氏阴性的大肠杆菌(*E. coli*)和革兰氏阳性的金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)作为测试细菌.

1.3.1 MIC 测定

用蒸馏水将培养基肉汤(NB)稀释 500 倍,用 1mol/L 氢氧化钠溶液调整 pH 值为 6.8 ~ 7.2,高压蒸汽灭菌制成 1/500NB 培养液. 把培养 16 ~ 18h 的菌液用 1/500NB 稀释,制成细菌含量为 $10^4 \sim 10^5$ cfu/mL 菌悬液,待用. 取 13 只试管,第一只试管中加入一定量的抗菌材料和 2mL 培养基肉汤,制成悬浊液,以培养基肉汤为稀释剂做 2 倍连续稀释至第 12 只试管,第 13 只试管加入 1mL 培养基肉汤作为生长对照. 每只试管中接种上述菌悬液 0.05mL, $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 振荡培养 18h,以不含菌的对照液(相同的抗菌材料浓度和培养液)作对比,处理液和对比液浊度相等的体系中抗菌材料的最低浓度即为最小抑菌浓度(MIC). 每个样品做 3 组平行测试,取平均值.

1.3.2 MBC 测定

用无菌水为稀释剂,把培养 16 ~ 18h 的菌液配制成细菌含量为 10^6 cfu/mL 左右的菌悬液,把抗菌材料也配制成不同浓度的悬浊液. 取 1mL 菌悬液,加入不同浓度的抗菌材料悬浊液 1mL,充分混合均匀后在 30℃ 水浴中振荡 1h,加入 2mL 培养基肉汤, $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 振荡培养 24h,以不含菌的对照液(相同的抗菌材料浓度和培养液,但菌悬液用无菌水代替)作对比,处理液和对比液浊度相等的体系中抗菌材料的最低浓度即为最小杀菌浓度(MBC). 每个样品做 3 组平行测试,取平均值.

2 结果与讨论

2.1 EDS 测试

通过 EDS 测试对 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 三种样品表面进行了元素含量分析,其数据结果列于表 1. 钛锌共掺杂样品表面的锌含量比单独掺锌的要高,由 2.9% 升至 9.1%,从这些共掺杂前后样品表面掺杂元素含量的变化可以看出,在两个共掺杂元素的离子间存在着一定的相互作用. 对比 TiHAp 和 TiZnHAp 中 Ti 的含量基本保持不变,与制备过程中 Ti 元素投料的质量百分比相一致.

2.2 XRD 分析

为了了解载钛锌羟基磷灰石的基本晶体结构特征,对 HAp 掺杂不同金属离子的样品进行了 X

表 1 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 表面锌和钛的含量
Table 1 Contents of Zn and Ti on the surface of ZnHAp, TiHAp and TiZnHAp

Sample	Zn/wt%	Ti/wt%
ZnHAp	2.9	0
TiHAp	0	19.4
TiZnHAp	9.1	19.7

射线衍射分析,其结果如图 1 所示. 结合羟基磷灰石 XRD 谱的基本特征,可以看出, ZnHAp 的光谱曲线光滑,在 26、33、40、47、50°左右出现了与 HAp 晶体相同的特征衍射峰(JCPDS, No. 9-432), 锌离子的添加没有降低 TiHAp 的结晶度,而且没有明显的锌组分的峰出现,表明掺杂锌后羟基磷灰石仍然保持着羟基磷灰石的基本晶体结构. 相对于 ZnHAp, TiHAp 和 TiZnHAp 的峰强度明显下降,说明钛掺杂后,晶粒的结晶度减小,但材料仍基本具有 HAp 的特征结构.

以上结果表明, HAp 晶体中 Ca^{2+} 被等价离子 Zn^{2+} 等离子取代后,晶胞的六方对称性无大的变化.

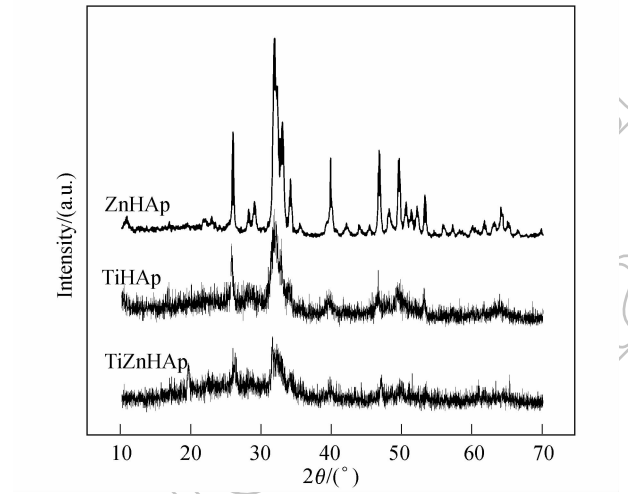


图 1 掺杂不同金属离子羟基磷灰石的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of HAp doping with different metal ions

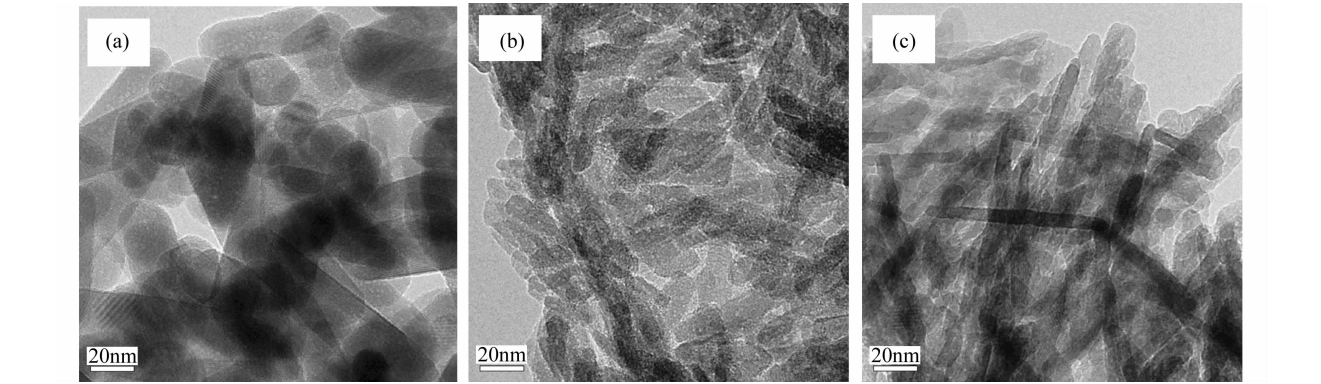


图 2 ZnHAp(a)、TiHAp(b)和 TiZnHAp(c)的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of ZnHAp (a), TiHAp (b) and TiZnHAp (c)

因此,掺杂了 Zn^{2+} 后的羟基磷灰石相谱峰没有明显变化. 钛掺杂后, HAp 的结晶度减小,结晶不完整. 可能是因为钛(Ⅳ)对 HAp 晶格中的 Ca^{2+} 进行替换所致;也可能是在超声波作用下,结晶学半径较大的 Ti(Ⅳ)进入 HAp 晶胞中平行于 c 轴的六角形通道,引起晶格发生一定程度的畸变.

2.3 TEM 观察

对掺杂钛锌前后粒子进行了透射电镜观察与分析,所得照片如图 2 所示. 由图 2(a)可以看出,合成的 ZnHAp 呈棒状,其形态完好,轮廓清晰,晶粒直径为 20~50nm,长度约为 100nm. 而 TiHAp 和 TiZnHAp 的晶粒直径变小,长度基本不变,呈细长棒状,且晶体轮廓稍显粗糙(图 2(b)、(c)). 这说明钛掺杂对 HAp 晶粒形貌和尺寸有一定的影响,这可能是由于钛(Ⅳ)引入使晶体的晶体学参数发生一些变化,结构发生形变. TiHAp 和 TiZnHAp 的晶体表面不光滑,晶粒不完整,结晶度明显降低,与前面的 X 射线衍射分析结果一致.

2.4 紫外可见光谱分析

图 3 为 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 的紫外可见吸收光谱. 相对于 ZnHAp, TiHAp 和 TiZnHAp 纳米粒子的吸收带发生了红移,在 374~280nm 处出现强吸收段,且吸收曲线基本重合. 这表明 TiHAp 和 TiZnHAp 纳米粒子对紫外光的吸收完全是由材料中 Ti(Ⅳ)的掺杂而引起. TiHAp 和 TiZnHAp 纳米粒子在近紫外光区有较大的吸收,说明 Ti 掺杂能够提高 HAp 的吸光性能,暗示其可能有紫外光催化活性,需进行进一步的测试. 另外,所有样品在 <310nm 区开始有较大吸收,这可归因于 HAp 的本征吸收.

2.5 电子自旋共振(ESR)观测

大量 ESR 研究结果表明^[8-9]:羟基自由基($\cdot\text{OH}$)无论在吸附相还是在液相中都是能引起物质发生氧化反应的活性物种,是光催化-氧化过程中的主要氧化剂. 光催化材料催化效果的优劣与其在

水溶液中产生的 $\cdot\text{OH}$ 密切相关, $\cdot\text{OH}$ 产生得越多,光催化效果越好,因此,可以直接用 $\cdot\text{OH}$ 来验证光催化效果的显著与否.本实验采用美国 Bruker ESP-300E 顺磁共振仪测量 TiZnHAp 样品在 355nm 波长光照射前后电子自旋谱的变化,其中微波频率 9.65GHz,调制幅度为 100kHz.以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide,简称 DMPO)作为羟基自由基捕捉剂.

图 4 为 TiZnHAp 纳米材料光照前后的 ESR 谱.由图可以发现:未光照时 TiZnHAp 纳米材料产生 $\cdot\text{OH}$ 的强度较低;光照射后, TiZnHAp 纳米材料在磁场强度为 0.3456、0.3471、0.3486 和 0.3501 T 处产生极强的四重峰信号,其强度比为 1:2:2:1,分别对应 g 值为 1.996、1.987、1.979 和 1.970. Kingsbury 等^[10]认为这些 ESR 信号是由处于(1/2, 0, 1/2)间隙位置上的三重态 Ti^{3+} 离子的共振所产生,所以可以确认材料产生的 ESR 信号是由于体系中 Ti^{3+} 的存在所引起^[11-12].在紫外线的照射下,材料表面会发

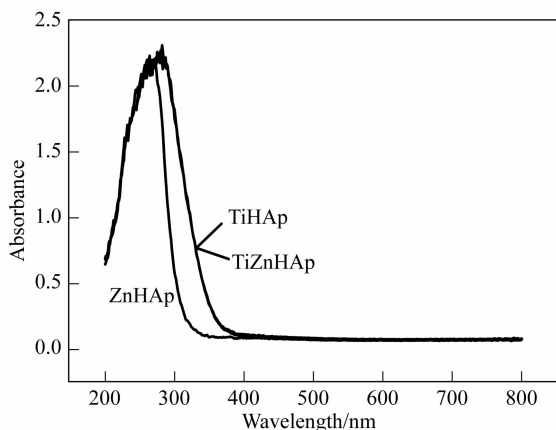


图 3 ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 的紫外可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra for ZnHAp, TiHAp and TiZnHAp

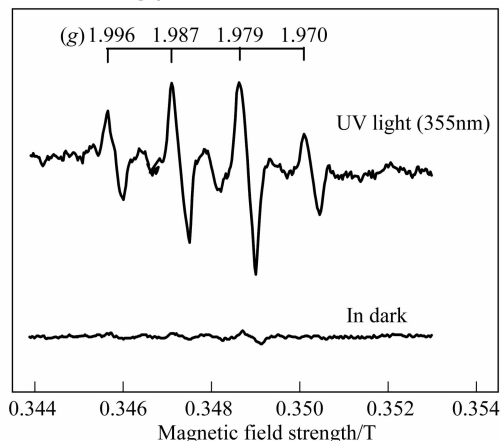
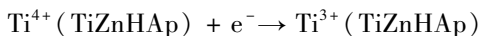
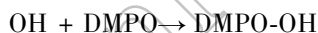
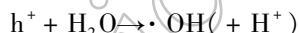
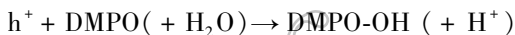
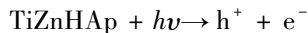


图 4 光照前后 TiZnHAp 样品 ESR 谱图
Fig. 4 ESR spectra of TiZnHAp before and after UV light irradiation

生光反应,生成电子(e^-)-空穴(h^+)对;生成的电子跃迁到 Ti^{4+} 的 3d 轨道,生成 Ti^{3+} 离子,形成过程如下:



在 ESR 测试中,通常以 DMPO 为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,DMPO 能和表面产生的光生空穴(h^+)或 $\cdot\text{OH}$ 反应生成稳定的 DMPO/ $\cdot\text{OH}$ 化合物 (DMPO-OH),形成过程如下:



由以上分析可知,在光照条件下 TiZnHAp 表面形成 Ti^{3+} 并产生大量活性羟基自由基, $\cdot\text{OH}$ 的强氧化能力将有利于催化-氧化反应.因此,可以推断材料可能具有光催化抗菌活性,但确定材料是否具有抗菌活性需进一步的抗菌实验分析.

2.6 抗菌效果

由 ESR 结果可知,掺杂 Ti(IV) 的颗粒对紫外光有光响应,进而推断其有催化作用.而紫外线本身对细菌具有杀灭作用,特别是 200~300nm 的紫外线对细菌有强烈的杀灭作用.为了表征材料的杀菌效果,实验中不应使细菌大量被紫外线所杀灭.因此,对材料进行激发的紫外线光源不宜太强^[13-15].实验中,模仿自然光中紫外的含量,采用 $6\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外光强度进行 MIC 和 MBC 的抗菌测试.

2.6.1 抑菌环

以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为测试菌对 HAp、ZnHAp、TiHAp 和 TiZnHAp 样品进行抑菌环的测试.由图 5 可以看出,HAp 和 TiHAp 样片周围没有抑菌环,而 ZnHAp 和 TiZnHAp 样片周围有明显的抑菌环出现. ZnHAp 样片对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌环分别约为 3mm 和 5mm, TiZnHAp 样片对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌环分别约为 5mm 和 8mm.这说明 ZnHAp 和 TiZnHAp 在营养琼脂培养基中水的作用下释放出锌离子,抑制了样片周围的细菌生长,从而在样片周围出现明显的抑菌环.并且由于 TiZnHAp 材料表面 Zn^{2+} 含量比 ZnHAp 高,所以抑菌效果要好于 ZnHAp 材料.在静态下材料具有抑菌作用,属于溶出型抗菌机理,这是金属离子型抗菌剂的特性.而 TiHAp 样片周围未出现抑菌环,表明没有溶出抗菌能力.

2.6.2 最小抑菌浓度 (MBC) 和最小杀菌浓度 (MIC)

在黑暗和室内弱紫外光下 ($6\mu\text{W}/\text{cm}^2$),对三种抗菌材料进行了最小抑菌浓度 (MIC) 和最小杀菌浓

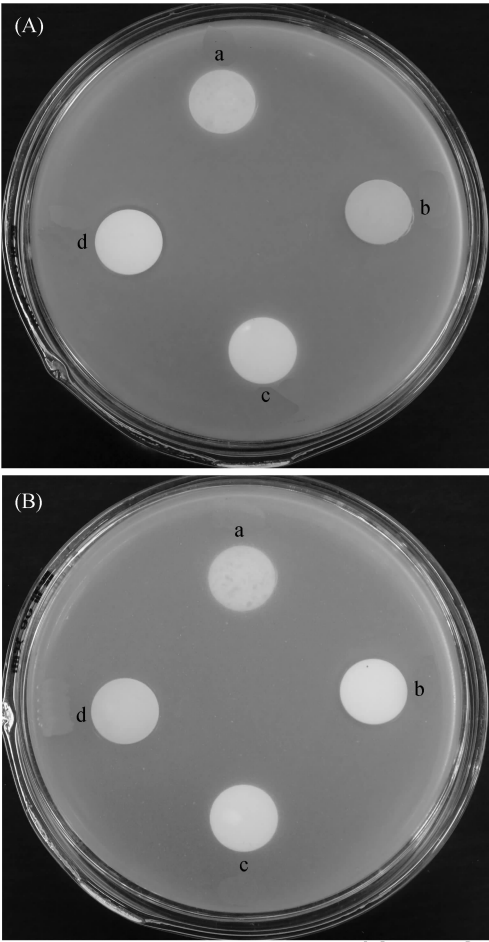


图5 样片在大肠杆菌(A)和金黄色葡萄球菌(B)中于(37±1)℃下培养24h后的抑菌环
Fig.5 Zone of inhibition around (a) HAp, (b) ZnHAp, (c) TiHAp and (d) TiZnHAp in *E. coli* (a) and *S. aureus* (b) incubated at (37±1)℃ for 24h

度(MBC)的测定,测定结果分别见表2和表3.从表中可以看出,ZnHAp在黑暗和光照下抑菌和杀菌效果较差且没有明显变化.这是由于锌离子的抗菌活性较低引起的,可见ZnHAp在此条件下活性很低,很难用于实际应用. TiHAp在黑暗下几乎没有抑菌和杀菌作用,但在光照下最小抑菌浓度(MIC)和最小杀菌浓度(MBC)明显减小,说明TiHAp有较高的光催化杀菌作用.在光照条件下,TiZnHAp抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度只有2000和1500μg/mL,最小杀菌浓度为4000和3000μg/mL.相对于ZnHAp和TiHAp,其抗菌效果有显著提高.可以看出,钛(Ⅳ)光催化分解细菌与锌离子抗菌协同作用,使TiZnHAp纳米材料具有良好的抑菌和杀菌效果.

抗菌过程可以分为两步:首先,紫外光照的TiZnHAp产生活性物质·O²⁻和·OH,细胞的外膜被这些反应物部分氧化分解,然后,锌离子通过部分分解的外膜进入细胞质,产生抑菌作用,导致细胞

表2 材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度
Table 2 The MIC of antibacterial materials against *E. coli* and *S. aureus*

Sample	ZnHAp /(μg·mL ⁻¹)	TiHAp /(μg·mL ⁻¹)	TiZnHAp /(μg·mL ⁻¹)
<i>E. coli</i>	10000	>10000	10000
<i>E. coli</i> (UV)	10000	5000	2000
<i>S. aureus</i>	10000	>10000	10000
<i>S. aureus</i> (UV)	10000	5000	1500

表3 材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小杀菌浓度
Table 3 The MBC of antibacterial materials against *E. coli* and *S. aureus*

Sample	ZnHAp /(μg·mL ⁻¹)	TiHAp /(μg·mL ⁻¹)	TiZnHAp /(μg·mL ⁻¹)
<i>E. coli</i>	10000	>10000	10000
<i>E. coli</i> (UV)	10000	5000	4000
<i>S. aureus</i>	10000	>10000	10000
<i>S. aureus</i> (UV)	10000	5000	3000

死亡.在这种条件下,导致细胞死亡是分解和抑制细菌作用共同完成,所以杀菌效率高于每种机制单独作用的效率.

2.6.3 抗菌剂的缓释能力

对浸泡液进行测试后发现没有Ti⁴⁺离子溶出,所以图6仅给出载钛锌羟基磷灰石抗菌剂中锌离子溶出量和时间的关系曲线.钛离子几乎没有溶出,则可维持光催化抗菌的长效性.这是光催化型抗菌剂的优点之一.从图中可以看出,第1d锌离子的溶出速度较快,到第3d溶出速度开始放慢,第5d累计释放量达到7.1%(原样品中锌离子的含量为0.215g),第5~7d只释放了不到0.1%,也就是说第5d时在抗菌剂和菌悬液之间Zn²⁺离子交换达到稳定状态,即释放基本达到了平衡,5d后处于缓慢释放

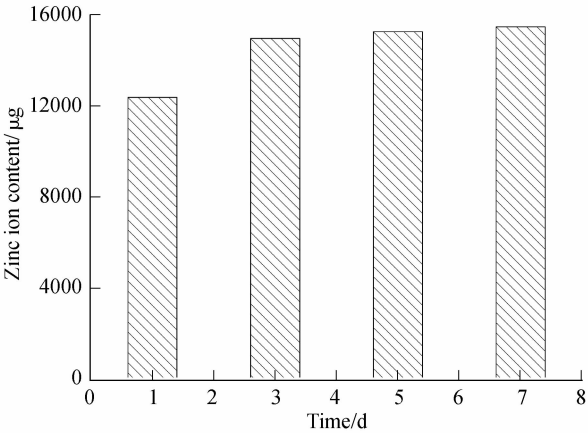


图6 TiZnHAp在浸泡过程中锌离子溶出量
Fig.6 Amount of zinc ions released from TiZnHAp in the immersion solution

状态,即前期是快速释放过程,后期具有缓慢释放的特性,其实这是一种非常理想的情况.

载钛锌羟基磷灰石中的锌离子是通过离子交换作用将锌离子固定在 HAp 材料表面的,相对于一般的物理吸附制备的锌离子抗菌剂具有显著的优点.物理吸附的缺点是比较明显的,在水溶液的环境中,锌离子的释放普遍存在初期释放量过大,而后期释放量小,抗菌效果不能持久,应用价值低,此外,沸石等载体比表面积大,长期使用后表面会吸附其它物质,导致抗菌离子释放途径堵塞而影响抗菌效果.而载钛锌羟基磷灰石则克服上述缺点,在初始阶段,锌离子的释放量较大,可以快速高效地杀灭细菌,然后锌离子的释放达到了平衡,进入缓慢释放的过程,能长期有效地保持锌离子的释放,维持长久的抗菌性.

3 结论

1) 采用共沉淀水热合成和离子交换法,制备了钛(IV)与锌离子共掺杂的羟基磷灰石白色纳米粒子.钛的掺杂使 HAp 晶粒形态和尺寸没有显著变化,而钛掺杂能够提高 HAp 的吸光性能和紫外光催化氧化能力.

2) 在弱紫外光照射条件下,相对于 ZnHAp 和 TiHAp, TiZnHAp 抗菌剂具有较强的抗菌能力,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度分别为 2000 和 1500 $\mu\text{g}/\text{mL}$,最小杀菌浓度分别为 4000 和 3000 $\mu\text{g}/\text{mL}$. 离子溶出测试结果表明, TiZnHAp 抗菌剂表现出较好的缓释性能.

3) 钛(IV)光催化分解细菌与锌离子抗菌协同作

用使 TiZnHAp 具有高效弱紫外光杀菌效果和长效抗菌性.

参考文献:

- [1] Karpov A S, Nuss J, Jansen M, *et al.* *Solid State Sci.*, 2003, **5** (9):1277-1283.
- [2] Feng Q L, Kim T N, Wu J, *et al.* *Thin Solid Films*, 1998, **335**(1/2):214-219.
- [3] Kim T N, Feng Q L, Kim J O, *et al.* *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1998, **9**(3):129-134.
- [4] 季君晖, 史维明. 抗菌材料. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [5] Hu C, Guo J, Qu J, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **73**(3/4):345-353.
- [6] Lü G Y, Li Y B, Yang A P, *et al.* *Materials Science Forum*, 2006, **510-511**:78-81.
- [7] Wakamura M, Hashimoto K, Watanabe T. *Langmuir*, 2003, **19** (8):3428-3434.
- [8] Kang Y S, McManus H J D, Liang K, *et al.* *J Phys. Chem.*, 1994, **98**(3):1044-1048.
- [9] Okazaki M, Shiga T, Sakata S, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1988, **92** (6):1402-1404.
- [10] Johnson O W, Ohlsen W D, Kingsbury P I. *Phys. Rev.*, 1968, **175** (3):1102-1109.
- [11] Iwamoto N, Hidaka H, Makino Y. *J. Non-crystalline Solids*, 1983, **58**(1):131-141.
- [12] Chester P F. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(10):2233-2236.
- [13] Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(20):4785-4789.
- [14] Vermeulen N, Keeler W J, Nandakumar K, *et al.* *Biotechnol. Bioeng.*, 2008, **99**(3):550-556.
- [15] Hockberger P E. *Photochem. Photobiol.*, 2002, **76**(6):561-579.